

第六节 机械木浆的化学改性

机械木浆是将木材直接用机械的办法磨制成纤维的，它不用化学药品，也不除去木材中的非纤维素成分，因此，具有得率高、无污染、工艺简单等优点。在目前污染控制日趋严格，木材资源普遍短缺的情况下，机械木浆的这些优点就更为人们所重视，然而目前机械木浆应用还不够广泛。主要原因有些是和机械木浆本身的某些性质有关，如强度较低，不适合于抄造对强度要求较高的包装纸和工业技术用纸；易老化，经过一段时间会发黄、发脆等等。

针对这些问题，长期以来人们进行了广泛的研究，提出了许多改进办法，取得了可喜的成果。其中用化学的方法使之改性，在开拓机械木浆的潜在能力方面有现实意义，受到人们的重视。

机械木浆化学改性的方法主要有：

一、碱处理

1955年 Foote 和 Parsons 用 3% 的 NaOH 处理杨木机械木浆，提高了浆的强度，然而白度和松度有所下降，而且碱处理时间长达 2h，没有多大实用价值。

1976年 Becher 在这基础上加以改进，提出喷射碱处理法，其装置如图 7-6-1。在一定的温度和压力下，用碱和能与木素反应的化学药品连续处理机械木浆，使纤维迅速膨胀，变得较柔软，从而提高了分子间的接触，促进了干燥时纤维表面的结合。同时，由于作用时间短，减少了木材组成的溶解，因而得率也较高。在浆浓 5%，用浆量 0~8%，温度 88~138℃，处理时间 6s 的条件下，纸张的紧度、抗张力、张力能量吸收、挺度和耐折度随用碱

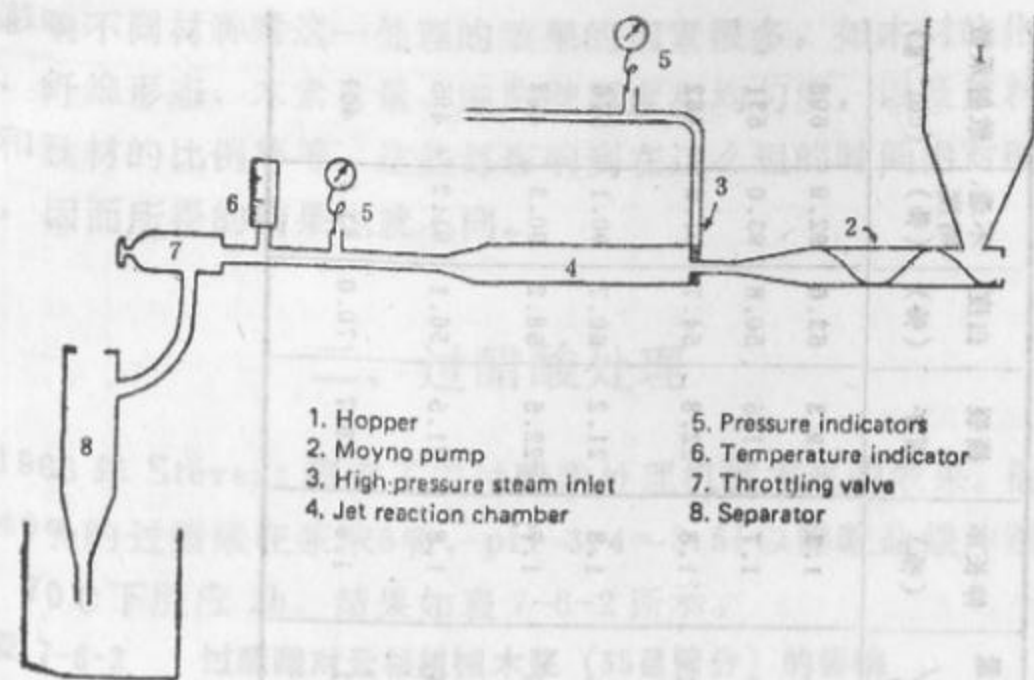


图 7-6-1 机械浆的喷射法碱处理过程

量的提高而提高，撕裂度和不透明度变化不大，透气度、白度和光散射系数则随用碱量的提高而下降。当用碱量 6%，处理温度 110℃ 时，纸张强度和光学性质之间能得到较好的平衡，这时纸浆的得率为 96~99%，如表 7-6-1。

为了防止碱处理时白度下降，他们还试验了两个改进办法，一是在喷射碱处理之前在浆中加入适当的化学药品，如 Na_2SO_3 、 NaBH_4 或 H_2O_2 ，其用量为 0.1~7.0% (视所用化学药品而定)。

加入 Na_2SO_3 和 NaBH_4 可适当提高纸张的强度和白度，而加 Na_2SO_3 处理时裂断长甚至比亚硫酸盐木浆还高，但白度仍达不到处理前的水平，加入 1.2~1.3% H_2O_2 可提高白度，但强度有所下降。

另一办法是在喷射碱处理后用 H_2O_2 进行中浓漂白，可在提高强度的同时，提高纸浆白度，见表 7-6-1 试验号 8。

喷射碱处理法为 100% 机械木浆造纸提供了可能性。然而，这方法对针叶木机械木浆则不合适。用以处理云杉机械木浆时，只能提高少量强度，而对于南方松机械木浆，处理温度要高达 135~150℃，碱浓 0.6% 以上才能收到一些效果。

表 7-6-1 喷射碱处理对机械木浆性质的影响

试验号	处 理 条 件	游离度 (mL)	紧度 (g/cm ³)	裂 断 长 (km)	张力能 吸收 (g·cm/cm ²)	伸长率 (%)	撕裂 因子	白度 (%)	不透 明度 (%)	散射系数 (cm ² /g)
5	对比浆料 (未处理)	150	0.389	2.24	12.5	1.3	19.3	63.6	92.9	698
6	6% NaOH 110℃ 喷射碱处理 6s	90	0.511	4.84	35.7	1.7	21.5	50.8	93.0	531
7	6% NaOH, 3% Na ₂ SO ₃ , 110℃ 喷射处理 6s	105	0.502	5.43	42.2	1.8	22.8	54.7	91.6	482
8	6% NaOH, 1% H ₂ O ₂ , 110℃ 喷射处理 6s	100	0.487	4.36	31.5	1.8	21.2	60.7	90.1	578
9	6% NaOH, 0.5% NaBH ₄ , pH 7 110℃ 喷射处理 6s	90	0.506	5.04	37.0	1.7	22.5	58.2	90.3	498
10	6% NaOH, 0.5% NaBH ₄ , pH 5 110℃ 喷射处理 6s	100	0.514	5.29	39.6	1.8	21.5	56.1	91.2	495
12	6% NaOH, 110℃ 喷射处理 6s 后用 2% H ₂ O ₂ 漂白	90	0.544	4.79	43.0	1.9	19.7	70.0	83.4	461



影响不同材种对这一处理的效果的因素很多,如木材的化学组成、纤维形态、木素含量、细胞壁厚度和均匀度,以及浆料中春材和秋材的比例等等,这些都影响到在这么短的时间内对碱的反应,因而所得的结果也就不同。

二、过醋酸处理

1966 年 Stevens 研究了以过醋酸处理机械木浆的效果。他以 10~40% 的过醋酸在浆浓 6%、pH 3.4~3.5(以醋酸盐缓冲剂调节)、70℃ 下反应 2h,结果如表 7-6-2 所示。

表 7-6-2 过醋酸对云杉机械木浆 (35 目筛分) 的影响

过醋酸 用量 (%)	得率 (%)	Klasor 木素 (%)	紧度 (g/cm ³)	耐破 因子	裂断长 (m)	撕裂 因子	光散射系数 (m ² /g×10 ⁴)	白度 (%)
0	—	24.7	0.244	4.2	1194	38	504	57
10	98.0	24.5	0.269	6.2	1750	53	—	52
20	94.3	22.8	0.352	13.1	3150	54	475	47
30	93.2	18.7	0.449	25.6	5200	49	477	47

从表 7-6-2 中可以看出,以过醋酸处理机械木浆可以大大提高其强度,而白度有些下降。

在 pH 低时,过醋酸的反应速率非常低,因此,即使延长了反应时间,仍然有一半以上的过醋酸未参加反应;而 pH 高时,过醋酸有漂白作用,但它本身会很快分解。因此,在 pH 低时部分反应之后,将反应物的 pH 调到 7~8,则可使在第一阶段损失的白度得以补偿,甚至有增白作用,如表 7-6-3 所示。

Stevens 认为过醋酸处理提高机械木浆的强度可能是由于它改变了浆料中木素的结构,同时也除去部分木素,使之有较大的亲水性之故。

Sarkanani 研究了过醋酸的脱木素机理,认为反应时过醋酸将

表 7-6-3 以过醋酸两段处理云杉机械木浆 (35目筛分) 的结果

处理条件	pH	残余化学品%		紧度 (g/cm ³)	耐破因子	裂断长 (m)	撕裂 因子	白度 (%)
		过醋酸	H ₂ O ₂					
原浆未处理				0.23	3.4	890	32	56
20%过醋酸								
第一段	3.5	8.8	1.8	0.28	6.1	1695	41	51
第二段	7.5	3.9	0.6	0.29	6.6	1940	46	64
40%过醋酸								
第一段	3.5	16.7	2.3	0.34	22.7	4500	52	50
第二段	7.5	5.1	2.1	0.43	24.6	4700	55	67

木素的模型化合物氧化成醌, 然后, 苯环破裂而溶解的。

三、有机溶剂抽提

在机械制浆过程中, 木材结构受到高频脉冲的作用, 直至分离出纤维, 与此同时, 树脂分也被游离出来而后又沉积在纤维表面, 这些树脂起着封闭纤维表面反应基的作用, 同时使纤维表面润滑, 降低了水的表面张力, 从而削弱了纤维间的结合力。

1966年 Jon Brandal 用丙酮抽提松木机械木浆, 除去3.5%的抽出物, 提高了纸的物理强度, 如表 7-6-4 所示。

表 7-6-4 丙酮抽提对松木机械木浆性质的影响

性 能	未抽提	抽 提	增加(%)
裂断长 (m)	2320	3650	57
耐破因子	9.6	17.4	81
撕裂因子	34	46	35
松度 (cm ³ /g)	2.43	2.28	-7
游离度 (mL)	70	72	3

这一方法过程比较复杂, 而且溶剂不易回收, 成本高, 无实

际使用价值。

四、臭氧处理

在研究过的机械木浆化学改性方法中, 臭氧处理是最有希望的方法。初步研究结果表明, 一般在臭氧用量为绝干浆量的 1~5% 时, 强度可成倍甚至几倍地增长。但是工业生产的臭氧纯度很低, 以氧气生产时臭氧的浓度最高只能达到 4% (重量比), 而以空气生产的则更低, 仅 2%。在这么低的浓度下, 可以溶解于水中的臭氧很少, 无法一次加到浆里, 必须连续地通入反应器中。

在反应过程中, 反应能力取决于附着在纤维周围不流动的液膜厚度, 厚度越大, 扩散阻力也越大, 因而反应能力越低。试验表明, 当浆料浓度 30~50% 时, 纤维周围的液膜很薄, 扩散阻力小, 而浆料浓度低于 30% 时, 纤维周围液膜的厚度迅速增加, 反应能力也大大下降。于是有人在浆浓 30~50% 的气相条件下进行臭氧处理, 虽然取得了较好的结果, 然而, 浆料的脱水、松散成纤维以及气相反应等过程复杂。后来又有人采用强力搅拌来降低液膜厚度, 但强力搅拌导致浆料打浆度上升、光散射能力下降。后来研究采用不带搅拌叶片的喷射反应器取得成功, 这样可以在 1~3% 的正常泵送浓度下进行臭氧处理了。

表 7-6-5 高浓和低浓臭氧处理对云杉磨木浆性能的影响

处理时浆料浓度 (%)	臭氧消耗量 (%)	终 点 pH	紧 度 (g/cm ³)	张力因子 (Nm/g)	撕裂因子 (mN·m ² /g)	光散射系数 (m ² /kg)
1	0	7.3	0.395	27.9	3.15	72.8
1	1.7	4.5	0.401	32.3	3.27	65.2
1	3.3	3.6	0.403	34.8	3.45	58.0
30	0	7.3	0.395	27.9	3.15	72.8
30	1.8	5.4	0.410	33.1	3.16	66.5
30	3.5	4.2	0.453	38.1	3.16	62.7

从表 7-6-5 可以看出低浓臭氧处理不如气相臭氧处理的效果好,但由于它工艺简单,也更现实,因此目前的研究工作多在低浓下进行,而很少用气相反应了。

(一) 臭氧对机械木浆强度的影响

Soteland 以游离度 100mL 的云杉磨木浆、盘磨机械浆和预热机械浆研究了臭氧对纸浆强度的影响,结果如图 7-6-2。

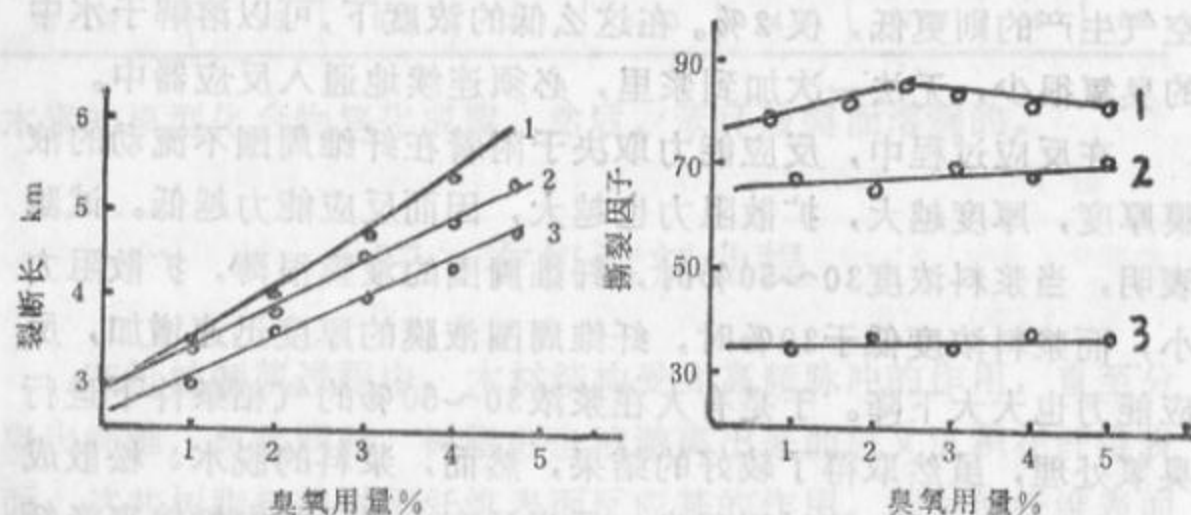


图 7-6-2 臭氧用量与裂断长的关系

1-TMP 2-RMP 3-GW

图 7-6-3 臭氧用量与撕裂度的关系

1-TMP 2-RMP 3-GW

从图中可以看出臭氧处理可显著地提高纸浆的裂断长,而以预热机械浆提高得最多,盘磨机械浆和磨石磨木浆提高的较少。臭氧处理对撕裂度的提高不很明显,而且与原浆游离度有很大关系,游离度越大,处理后撕裂度提高得也越大,如图 7-6-3 及 7-6-4 所示。

Lindholm 认为臭氧处理提高机械木浆的强度一部分是由于纤维表面的改性,提高了亲水性,从而改善了纤维间的化学结合能力;一部分是由于纤维变得较柔软,提高了可压缩性,因而提高了机械结合能力的结果,前者占 70~80%,后者占 20~30%。

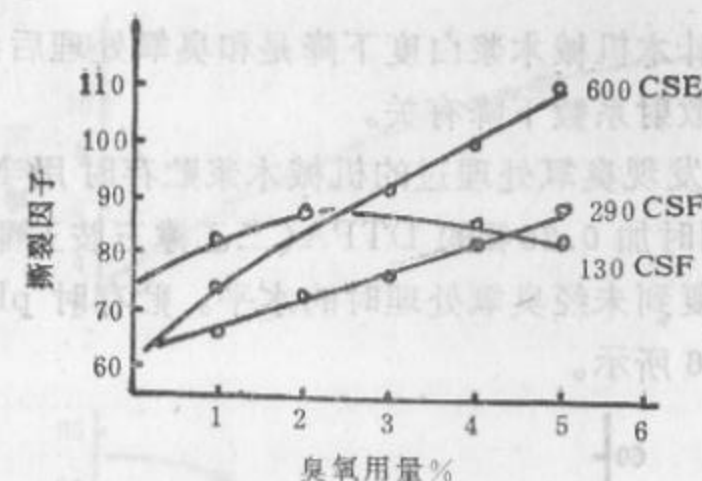


图 7-6-4 臭氧用量与撕裂因子的关系(云杉TMP)

(二) 臭氧对机械木浆光学性质的影响

臭氧处理对机械木浆白度的影响如图 7-6-5 所示,可以明显地看出,阔叶木机械木浆经臭氧处理后白度上升,而针叶木机械木浆经臭氧处理白度则下降,目前对于这种截然相反的结果还无法作出准确的解释,可能是由于木材中着色物质的结构不同所致。

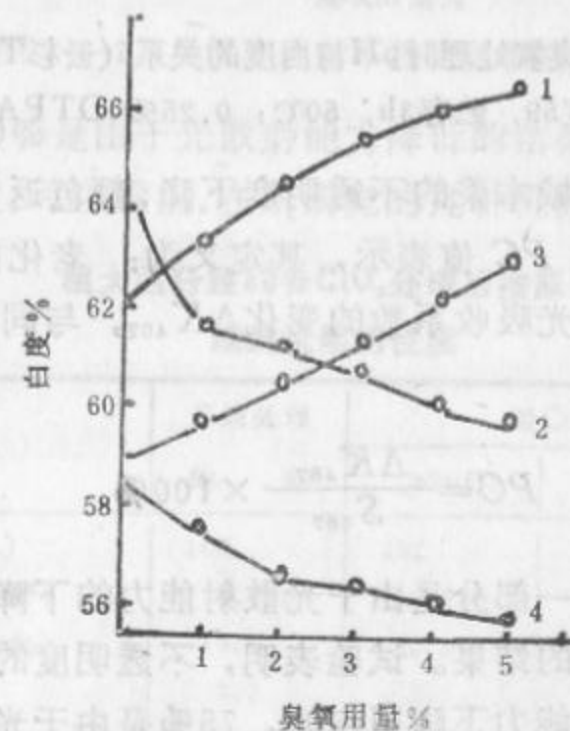


图 7-6-5 臭氧用量与白度的关系

1-柏木RMP 2-松木TMP 3-桦木RMP 4-云杉TMP

而一般认为针叶木机械木浆白度下降是和臭氧处理后纤维间结合力增大,使光散射系数下降有关。

Soteland 发现臭氧处理过的机械木浆贮存时用 NaOH 调节 pH 至 5~6,同时加 0.25% 的 DTPA(二乙撑三胺五醋酸)可提高白度 4 度,恢复到未经臭氧处理时的水平。贮存时 pH 对白度的影响如图 7-6-6 所示。

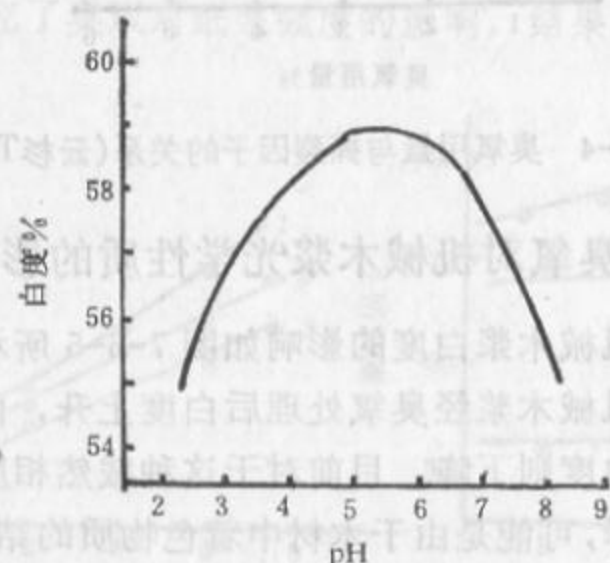


图 7-6-6 臭氧处理时 pH 与白度的关系 (云杉 TMP, 处理前白度 59, 贮存 3h, 50℃; 0.25% DTPA)

臭氧处理使机械木浆的不透明度下降,颜色返黄,如图 7-6-7 所示,颜色返黄以 PC 值表示,其定义为:老化前后在 457μm 波长光的照射下,光吸收系数的变化 ΔK_{457} ,与同一波长光的散射系数 S_{457} 之比:

$$PC = \frac{\Delta K_{457}}{S_{457}} \times 100\%$$

不透明度下降一部分是由于光散射能力的下降,一部分是由于光吸收能力下降的结果。试验表明,不透明度的变化中,大约 25% 是由于光吸收能力下降引起的,75% 是由于光散射能力下降引起的,

颜色的返黄中 60~70% 是由于在老化时提高了光吸收能力的

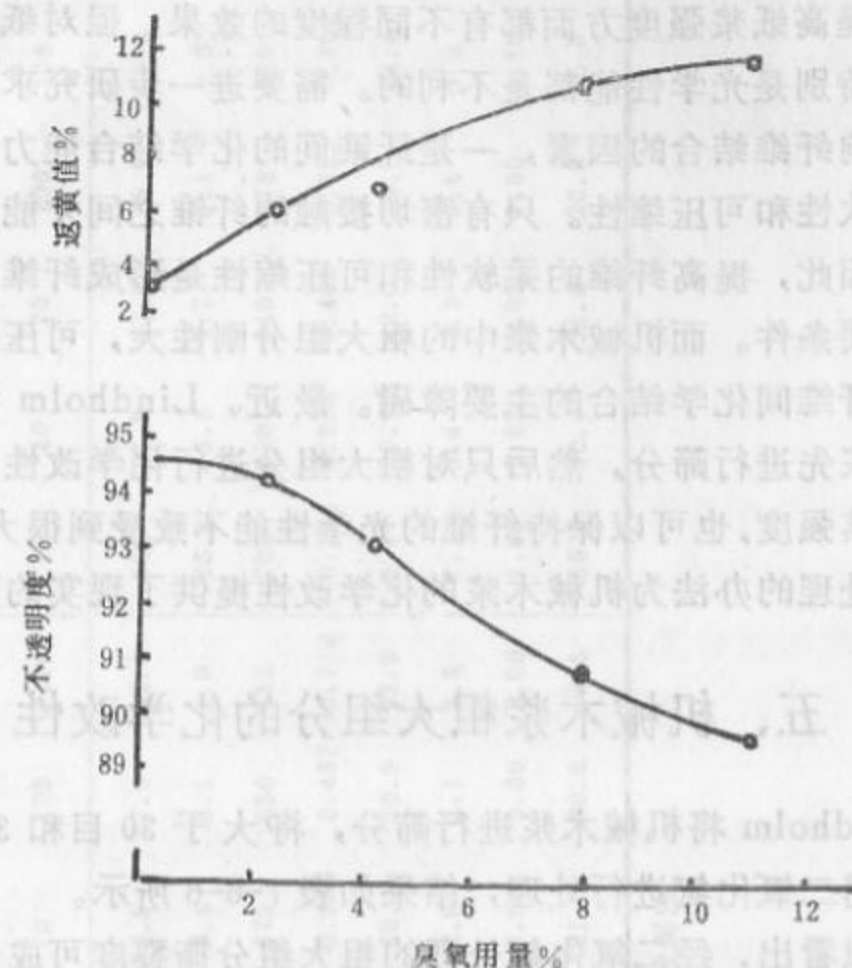


图 7-6-7 臭氧处理对不透明度和返黄的影响

结果,30~40% 是由于光散射能力降低的结果。

综上所述,可以看出,在所研究的几种机械木浆化学改性方法

表 7-6-6 粗大组分经 40% ClO_2 处理后按原比例重新混合成的机浆的性质

	未经处理 的 浆	经 ClO_2 处理的组分		
		>30 目	>50 目	全部机浆
游离度 (mL)	108	108	106	56
紧 度 (g/cm^3)	0.369	0.382	0.419	0.540
拉力因子 (Nm/g)	19.8	22.4	25.4	39.6
伸长率 (%)	2.2	2.1	2.4	2.8
撕裂因子 ($\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)	2.64	2.84	3.04	3.04
光散射系数 (m^2/kg)	64.5	62.5	57.4	33.8

中, 在提高纸浆强度方面都有不同程度的效果, 但对纸张的印刷适性, 特别是光学性能都是不利的。需要进一步研究求得解决。

影响纤维结合的因素, 一是纤维间的化学结合能力, 一是纤维的柔软性和可压缩性。只有密切接触的纤维之间才能产生化学结合, 因此, 提高纤维的柔软性和可压缩性是形成纤维间化学结合的必要条件。而机械木浆中的粗大组分刚性大, 可压缩性小, 是影响纤维间化学结合的主要障碍。最近, Lindholm 提出, 将机械木浆先进行筛分, 然后只对粗大组分进行化学改性, 就可以既提高其强度, 也可以保持纤维的光学性能不致受到很大影响, 这种分级处理的办法为机械木浆的化学改性提供了现实的可能性。

五、机械木浆粗大组分的化学改性

Lindholm 将机械木浆进行筛分, 将大于 30 目和 30~50 目的组分用二氧化氯进行处理, 结果如表 7-6-6 所示。

可以看出, 经二氧化氯处理的粗大组分撕裂度可成倍增加, 而抗张力则提高十几倍。

将这种经二氧化氯处理的粗大组分和未经处理的其它组分按原比例重新混合后的性质列于表 7-6-7。作为对照表中也列入未经二氧化氯处理的原浆和未筛分的全部机浆经二氧化氯处理的结果。

可以看出, 只处理粗大组分可以达到既提高强度又不明显地降低光学性质的效果。在新闻纸生产中可以使配比中硫酸盐木浆比例由 18% 降至 14.5%。

二氧化氯处理成本太高, 无实用意义。于是进一步研究了可能的替代方法, Lindholm 比较了高浓臭氧处理、低浓臭氧处理、磺化、碱精制和丙酮抽提 5 种方法。结果再一次证明低浓臭氧处理效果最好。而且, 臭氧处理对光散射能力的影响比二氧化氯还小。

表 7-6-7

ClO₂ 处理对机械木浆粗大组分的影响

筛分	>30 目机械木浆						30~50 目机械木浆					
	0	40	70	100	150	150	0	40	70	100	150	150
得率 (%)	100	91.0	79.5	77.5	62.6	62.6	100	91.6	82.9	75.6	66.4	66.4
木素含量 (%)	28.5	15.8	9.9	6.1	1.0	1.0	28.5	15.8	9.7	6.1	2.0	2.0
游离度 (mL)	752	725	675	650	457	457	709	620	540	478	440	440
紧度 (g/cm ³)	0.216	0.312	0.438	0.487	0.719	0.719	0.254	0.368	0.463	0.621	0.702	0.702
张力因子 (Nm/g)	5.0	18.4	38.1	50.5	93.5	93.5	6.7	26.7	42.6	69.7	84.0	84.0
伸长率 (%)	1.5	1.7	2.6	3.1	3.9	3.9	1.7	2.4	2.9	3.5	3.9	3.9
撕裂因子 (mN·m ² /g)	2.45	5.00	5.50	5.60	5.60	5.60	1.66	3.62	4.02	3.90	4.10	4.10
光散射系数 (m ² /kg)	31.8	24.7	21.3	20.8	17.8	17.8	39.7	30.9	26.9	20.0	15.6	15.6

注: 处理条件: 浆液 3%, 温度 50℃, 开始 pH5, 处理时间 1h。

机械木浆化学改性的研究虽然取得了可喜的结果，但还存在一些问题，如关于臭氧改性的机理至今还不清楚，在改善光学性质方面与实际要求还有很大差距，这些都是需要深入研究加以解决的。

五、机械木浆粗大组分的化学改性

Lindholm 将机械木浆进行筛分，将大于 30 目和 30~50 目的粗分用二氧化氯处理，结果如图 7-8-3 所示。可以看出，经二氧化氯处理时粗大组分强度可成倍提高，而抗张力和伸长率也显著提高。

将这种经二氧化氯处理的粗大组分和未经处理的其它组分按比例重新混合后，性能列于表 7-8-4。由表中数据可知，经二氧化氯处理的粗大组分和未经处理的全部机械浆经二氧化氯处理的结果。

可以看出，只将粗大组分用二氧化氯处理，既能提高强度，又不明显地降低抗张性能。在造纸生产中可以使配比中硫酸盐木浆比例由 40% 降至 10%。

二氧化氯处理木浆，意义很大，于是进一步研究了可能的替代方法。Lindholm 比较了高锰酸钾处理、低浓度臭氧处理、氧化、硫酸盐法和丙酮法。结果表明，低浓度臭氧处理效果最好，而且比二氧化氯处理更经济。